

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178497

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D109/08

C09D 5/00

(21)Application number : 10-360588

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : SUETSUGU TAKESHI

SUZUKI SHIGEO

TSUJI MASAOKI

(54) COPOLYMER LATEX FOR CHIPPING-RESISTANT COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copolymer latex for providing a chipping-resistant coating material with higher chipping resistance, blister resistance and adhesivity.

SOLUTION: This copolymer latex is obtained by subjecting a monomer mixture comprising (a) 10-44 wt.% based on the whole monomer mixture of a conjugated diene-based monomer, (b) 0.5-10 wt.% of an ethylene-based unsaturated carboxylic acid amide monomer, (c) 0.5-10 wt.% of an ethylene-based unsaturated carboxylic acid monomer and (d) 36-89 wt.% of an ethylene-based unsaturated monomer except the monomers to emulsion polymerization in the presence of an inorganic persulfate-based polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178497

(P2000-178497A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 D 109/08

5/00

識別記号

F I

C 0 9 D 109/08

5/00

テマコード* (参考)

4 J 0 3 8

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360588

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998.12.18)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 末次 剛

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ

ー内

(72) 発明者 鈴木 重夫

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ

ー内

(74) 代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐チップング塗料用共重合体ラテックス

(57) 【要約】

【課題】耐チップング塗料に、より高い耐チップング性、耐ブリストー性、密着性を付与する共重合体ラテックスの提供。

【解決手段】全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体 (a) 10~44重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体 (b) 0.5~10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体 (c) 0.5~10重量%および前記以外のエチレン系不飽和単量体 (d) 36~89重量%を含む単量体混合物を無機過硫酸塩系の重合開始剤の存在下に乳化重合して得られる耐チップング塗料用共重合体ラテックスが課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体（a）10～44重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（b）0.5～10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体（c）0.5～10重量%および前記以外のエチレン系不飽和単量体（d）36～89重量%含む単量体混合物を無機過硫酸塩系の重合開始剤の存在下に乳化重合して得られる耐チップング塗料用共重合体ラテックス。

【請求項2】エチレン系不飽和単量体（d）として、全単量体混合物に対してエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（e）を10重量%未満含んでなるものを用いる請求項1記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス。

【請求項3】エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（b）として、メタクリルアミドを用いる請求項1記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス。

【請求項4】エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（e）として、メタクリル酸グリシジルを用いる請求項2記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス。

【請求項5】請求項1～4に記載の共重合体ラテックスと充填剤を含有する耐チップング塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐チップング塗料に優れた密着性、耐ブリスター性および耐チップング性を付与する耐チップング塗料用共重合体ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の走行中に道路上の小石や砂利が巻き上げられ、車体に衝突することがしばしばある。これらの衝突による振動や騒音および車体の損傷を防ぐため、衝突する虞のある箇所は耐チップング塗料で被覆されている。現在、耐チップング塗料としては、ポリ塩化ビニルプラスチック系、各種溶剤系および水系の塗料が用いられているが、これらの中でも加工性に富み、しかも低コストのポリ塩化ビニルプラスチック系が主として使用されている。しかしポリ塩化ビニル系材料は、酸性雨の原因となる塩化水素を発生するので環境面で問題がある。また分散剤として有機溶剤を含んだ溶剤系塗料についても、有機溶剤、特に芳香族炭化水素系溶剤は大気汚染源であり、VOC（揮発性有機化合物）規制によりその使用が問題視されている。このような環境面の問題から現在では水系塗料への早期切り替えが望まれている。耐チップング塗料に要求される性能としては、耐チップング性、耐水性、耐ブリスター性、密着性、耐クラック性等があげられ、従来のポリ塩化ビニルプラスチック系塗料では、これらの性能と機能のバランスを高度に設計できたが、水性の耐チップング塗料においては、これらのバランスの高度な設計が難しく、特に密着性と耐

ブリスター性が劣っている。これら問題点の解決方法としてエポキシ化合物とカルボン酸で変性したスチレン-ブタジエン系共重合体ラテックスを塗料に配合して用いる方法（特開平6-207136号）や有機過酸化化物開始剤を用いて乳化重合した共重合体ラテックスを塗料に配合して用いる方法（特開平6-65565号）が提案されているが、いずれも上記の要求されている性能を十分に満たすものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、耐チップング塗料に要求される高い耐チップング性、耐ブリスター性、密着性を付与する共重合体ラテックスを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような従来技術がもつ問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、共役ジエン系単量体（a）、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（b）、エチレン系不飽和カルボン酸単量体（c）および前記以外のエチレン系不飽和単量体（d）を含む単量体成分を、無機過硫酸塩系開始剤の存在下に乳化重合して得られた共重合体ラテックスが、耐チップング塗料組成物に優れた密着性と耐ブリスター性を付与するばかりでなく、耐チップング性、耐水性、耐クラック性をも併せて付与することを見出し、この知見に基づいてさらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、（1）全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体（a）10～44重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（b）0.5～10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸単量体（c）0.5～10重量%および前記以外のエチレン系不飽和単量体（d）36～89重量%含む単量体混合物を無機過硫酸塩系の重合開始剤の存在下に乳化重合して得られる耐チップング塗料用共重合体ラテックス、（2）エチレン系不飽和単量体（d）として、全単量体混合物に対してエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（e）を10重量%未満含んでなるものを用いる前記（1）記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス、（3）エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（b）として、メタクリルアミドを用いる前記（1）記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス、（4）エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（e）として、メタクリル酸グリシジルを用いる前記（2）記載の耐チップング塗料用共重合体ラテックス、および（5）前記（1）～（4）に記載の共重合体ラテックスと充填剤を含有する耐チップング塗料用組成物、である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明において用いる共役ジエン系単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、イソブレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等を挙げることができる。これらの

共役ジエン系単量体は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。本発明においては、特に1,3-ブタジエンが好ましく用いられる。このような共役ジエン系単量体の使用量は、全単量体混合物に対して、10~44重量%、好ましくは15~40重量%である。これらの使用量が10重量%より少ないと成膜性や密着性が低下しクラックが生じる。一方、使用量が44重量%を越えると耐チップング性が低下し、また塗膜にベトツキが生じる。エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げることができ、特にメタクリルアミドが好ましく用いられる。このようなエチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体の使用量は、全単量体混合物に対して、0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。これらの使用量が0.5重量%より少ないと耐プリスター性が低下し、また基材との密着性も低下する。一方、使用量が10重量%を越えても向上する性能は特でない。

【0006】エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸や、それらの無水物、例えばマレイン酸メチル、イタコン酸メチル等のジカルボン酸のモノエステル、即ち、半エステル等を挙げることができる。本発明においては、特にアクリル酸とメタクリル酸が好ましく用いられる。これらのエチレン系不飽和カルボン酸単量体は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。このようなエチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用量は、全単量体混合物に対して0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。これらの使用量が0.5重量%より少ないと耐プリスター性が低下し、また基材との密着性も低下する。一方使用量が10重量%を越えると耐クラック性と耐プリスター性が低下し、また組成物の粘度が高くなり取り扱い難くなる。前記単量体以外のエチレン系不飽和単量体としては、後述のエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体のほか、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル化合物やヒドロキシア

ミン化合物等を挙げることができる。これらのエチレン系不飽和単量体の使用量は、全単量体混合物に対して36~89重量%、好ましくは40~75重量%である。

【0007】エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジールエーテル等を挙げることができるが、特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。このようなエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。該エチレン系不飽和単量体の使用量は、全単量体混合物に対して、0~10重量%、好ましくは0.5~8重量%である。この単量体の配合により得られる塗膜の密着性と耐プリスター性が向上するが、使用量が10重量%を越えてもさらに向上する性能は特でない。無機過硫酸塩系の重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等を挙げることができる。該無機過硫酸塩系の重合開始剤の使用量は、全単量体混合物100重量部当たり通常、0.1~2重量部程度であり、好ましくは、0.2~1重量部程度である。

【0008】共重合体ラテックスの平均粒子径は、特に限定されないが、通常100~500nm、好ましくは150~450nmである。平均粒子径が100nm未満であると耐プリスター性が不十分となることがあり、500nmを越えると密着性と耐チップング性が低下することがある。共重合体ラテックスのゲル分は、特に限定されないが通常40~95%、好ましくは45~90%である。ゲル分が40%未満であると耐水性和耐プリスター性の劣ることがあり、95%を越えると密着性が低下することがある。また、共重合体ラテックスのガラス転移温度は、特に限定されないが通常-20~60℃、好ましくは-15~50℃である。ガラス転移温度が-20℃より低いと耐チップング性が低下することがあり、60℃を越えると密着性が低下することがある。

【0009】本発明の耐チップング塗料用共重合体ラテックスは、従来より知られている乳化重合の方法、すなわち水性媒体、たとえば水の中に単量体混合物、重合開始剤、乳化剤、重合連鎖移動剤等を適宜加えて乳化重合することにより製造することができる。この際単量体成分の添加方法は特に限定されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは多段階添加法などの任意の方法が採用される。乳化重合の際に用いられる乳化剤も、特に限定されるものではなく、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル等のノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤として

は、例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタインの塩等のアルキルベタイン型の塩、ラウリル-β-アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシンの塩等のアミノ酸型のもの等を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明においては、これらの乳化剤のうち、特にナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物またはドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等が好ましく用いられる。

【0010】乳化剤の使用量は、用いる全単量体混合物100重量部に対し、通常0.05～2.5重量部程度であり、好ましくは0.1～1重量部程度である。乳化重合の際に用いられる重合連鎖移動剤も、特に限定されるものではなく、例えば、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素、例えば、メルカプト酢酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸トリデシルエステル等のメルカプトカルボン酸アルキルエステル、例えば、メルカプト酢酸メトキシブチルエステル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチルエステル等のメトキシカルボン酸アルコキシアルキルエステル、例えば、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル等のカルボン酸メルカプトアルキルエステル及びα-メチルスチレンダイマー、タービノーレン、α-テルピネン、γ-テルピネン、ジペンテン、アニソール、アリルアルコール等を挙げることができる。

【0011】これらの重合連鎖移動剤は、単独または2種以上を組み合わせ用いられる。本発明においては、アルキルメルカプタン類、四塩化炭素、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、α-メチルスチレンダイマー、タービノーレン等が好ましく用いられる。これら重合連鎖移動剤の使用量は、全単量体混合物100重量部に対して、通常0～5重量部、好ましくは0～3重量部である。また、乳化重合に際しては必要に応じて、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の分散剤や無機塩等の存在下に行ってもよい。本発明の共重合体ラテックスの製造において、重合転化率は通常約90重量%以上、好ましくは約94重量%以上である。

【0012】耐チップング塗料は共重合体ラテックスと充填剤を主成分とし、充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン、マイカ、シリカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、ガラストークなど無機質の充填剤を挙げることができ、これらは単独または2種以上を併用できる。さらに、ウォラストナイト、ロックウール、アタパルジャイト、アスベスト、織

維状硫酸マグネシウム、繊維状硫酸バリウムなどの繊維状の充填剤も使用することができる。さらに有機、無機バルーンも使用可能である。その他必要に応じて消泡剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤、凍結防止剤、防錆剤、密着付与剤などの添加剤を適宜用いることができる。耐チップング塗料における共重合体ラテックスと充填剤の組成割合は、共重合体ラテックス100重量部(ドライ)に対して、充填剤は通常50～400重量部、好ましくは100～300重量部である。耐チップング塗料の固形分濃度は通常60～85重量%、好ましくは65～80重量%である。本発明の共重合体ラテックスを含有した耐チップング塗料は、自体公知の方法、例えば、刷毛、へら、エアスプレー、エアレススプレー、モルタルガン、リシガンなどを用いて塗布することができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例における%および部は断りのない限り重量基準である。

実施例1

<共重合体ラテックスの製造>窒素置換した5リットル容量のオートクレープに第1段の仕込みとして、1,3-ブタジエン15.0部、スチレン20.0部、アクリル酸1.0部、メタクリル酸グリシジル1.0部、メタクリルアミド1.0部、過硫酸ナトリウム0.3部、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.4部を仕込み、攪拌しながら60℃にて反応させた。3時間後第2段の仕込みとして、1,3-ブタジエン20.0部、スチレン37.0部、アクリル酸1.0部、メタクリル酸グリシジル4.0部をドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.05部と共に4時間かけて逐次添加した。15時間にわたって反応させた後、重合転化率94%以上(単量体100部当たり)に達した時点で、得られた反応混合物を30℃まで冷却し、水酸化カリウムを用いてpH7.0±0.2に調整した。ついで、反応混合物に水蒸気を吹き込んで未反応単量体を除去し、さらにラテックスの固形分濃度を54%まで濃縮して、目的とする共重合体ラテックスを得た。

【0014】<耐チップング塗料の調製>

共重合体ラテックス	100部
炭酸カルシウム(R重炭)*1)	200部
消泡剤(KM-71)*2)	0.3部
分散剤(ヘキサメタリン酸ナトリウム)	1.5部
増粘剤(ASE-60)*3)	0.05部
水	全固形分が70%になる量

*1): 丸尾カルシウム(株)製

*2): 信越化学工業(株)製

*3): 日本アクリル化学(株)製

上記の共重合体ラテックス、分散剤及び水をミキサーに投入し、攪拌しながら炭酸カルシウムを徐々に添加し、十分に攪拌後さらに増粘剤と消泡剤を攪拌下に添加し、全固形分70%の耐チップング塗料を得た。これを*

*用いて後述する試験方法で耐チップング塗料の評価をした。その結果を単量体組成の配合量等とともに〔表1〕および〔表2〕に示した。

〔0015〕

〔表1〕

組 成 (1級目/2級目/3級目)(部)	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
単量体									
ブタジエン	15.0/20.0	14.0/20.0	18.0/18.0	14.0/30.0	15.0/10.0	20.0/10.0/10.0	10.0/10.0/10.0	20.0/10.0/10.0	5.0/10.0/15.0
スチレン	28.0/37.0	20.0/38.0	22.0/34.0	20.0/28.0	32.5/35.0	20.0/20.0/15.0	20.0/23.0/18.0	20.0/20.0/15.0	25.0/22.0/18.0
アクリル酸	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	0.5/1.0	1.0/2.0	1.0/1.0/1.0	2.0/1.0/0.5	2.0/0/0	1.0/1.0/1.0
メタクリル酸				0.5/0.0				0/0.5/0.5	
メタクリル酸グリシジル	1.0/4.0	2.5/3.0	2.0/2.0	1.0/2.0	1.0/2.0		1.0/1.0/1.5	1.0/0/0	
メタクリルアミド	1.0/0.0	1.0/0.5	1.0/2.0	1.0/2.0	1.0/0.5	2.0/0.0/0.0	1.0/1.0/0.0	1.0/0.0/0.0	1.0/0.0/0.0
重合連鎖移動剤									
γ-ブチルメルカプタン	0.4/0.05	0.2/0.2	0.2/0.05	0.3/0.2	0.1/0.05	0.05/0.2/0.2	0.05/0.05/0.3	0.1/0.2/0.2	0.1/0.2/0.2
重合開始剤									
過硫酸ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
クメンハイドロパーオキシド									
アゾビスイソブチロニトリル									
乳化剤									
12-ヘキシルジメチルアミン	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3/0.3	0.3/0.3/0.3	0.3/0.3/0.3	0.3/0.3/0.3
ゲル分(%)	50	50	70	50	50	70	75	75	70
ガラス転移温度(℃)	0	0	0	-10	10	-5	5	-5	-5
粒子径(nm)	180	180	170	180	180	230	250	180	180
耐チップング性	60	60	75	75	65	70	70	65	65
耐水性	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐ブリスト水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

〔0016〕

〔表2〕

組成 (1段目/2段目/3段目) (部)	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
単量体							
ブタジエン	15.0/20.0	16.0/18.0	25.0/39.0	32.0/54.0	10.0/10.0/10.0	20.0/10.0/10.0	10.0/15.0/25.0
スチレン	20.0/37.0	22.0/34.0	11.0/18.0	5.0/3.0	20.0/23.0/18.0	20.0/20.0/15.0	18.0/14.0/16.0
アクリル酸	1.0/1.0	1.0/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	2.0/1.0/0.5	2.0/0.0/0.0	1.0/1.0/1.0
メタクリル酸				0.5/0.0		0/0.5/0.5	
メタクリル酸グリンジル	1.0/4.0	2.0/2.0	2.0/2.0	1.5/2.0	1.0/1.0/1.5	1.0/0.0/0.0	
メタクリルアミド	1.0/0.0	1.0/3.0		0.5/0.0	1.0/1.0/0.0	1.0/0.0/0.0	1.0/0.0/0.0
重合連鎖移動剤							
タードデシルメルカプタン	0.4/0.05	0.2/0.05	0.2/0.1	0.3/0.05	0.05/0.05/0.3	0.1/0.2/0.2	0.1/0.2/0.2
重合開始剤							
過硫酸ナトリウム			0.3	0.3			0.3
クメンハイドロパーオキシド	0.3				0.3		
アゾビスイソブチロニトリル		0.3				0.3	
乳化剤							
ドデシルジフェニルエーテル硫酸ナトリウム	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3	0.3/0.3/0.3	0.3/0.3/0.3	0.3/0.3/0.3
ゲル分 (%)	50	70	80	85	75	70	85
ガラス転移温度 (°C)	0	0	-20	-82	5	-5	-15
粒子径 (nm)	180	170	180	180	250	180	180
耐チップング性	40	45	40	25	50	45	35
耐熱性	6	6	8	10	6	6	6
耐ブリストラー性	△	△	×	×	×	×	△

【0017】実施2～5

〔表1〕に記載の単量体組成、重合連鎖移動剤、重合開始剤および乳化剤を用いて実施例1と同様の操作で乳化重合を行って、共重合体ラテックスを製造し、これを用いて耐チップング塗料を調製した。結果は〔表1〕に示すとおりである。

実施例6

窒素置換した5リットル容量のオートクレーブに、第1段の仕込みとして、1,3-ブタジエン20.0部、スチレン20.0部、アクリル酸1.0部、メタクリルアミド2.0部、過硫酸ナトリウム0.3部、水100部、ドデシルジフェニルエーテル硫酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.05部を

仕込み、攪拌しながら80℃にて反応させた。3時間後第2段の仕込みとして、1,3-ブタジエン10.0部、スチレン20.0部、アクリル酸1.0部をドデシルジフェニルエーテル硫酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.2部と共に4時間かけて逐次添加して反応させた。3時間後、第3段の仕込みとして、1,3-ブタジエン10.0部、スチレン15.0部、アクリル酸1.0部をドデシルジフェニルエーテル硫酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.2部と共に4時間かけて逐次添加して反応させ目的とする共重合体ラテックスを得た。またこれを用いて実施例1と同様に耐チップング塗料を調製した。得られた耐チップング塗料の評価は〔表1〕

40

50

に示すとおりである。

実施例7～9

〔表1〕に記載の単量体組成、重合連鎖移動剤重合開始剤および乳化剤を用いて、実施例6と同様の操作で乳化重合を行って、共重合体ラテックスを製造し、これを用いて耐チップング塗料を調製した。結果は〔表1〕に示すとおりである。

〔0018〕比較例1～4

〔表2〕に記載の単量体組成、重合連鎖移動剤重合開始剤および乳化剤を用いて、実施例1と同様の操作で乳化重合を行って、共重合体ラテックスを製造し、これを用いて耐チップング塗料を調製した。得られた耐チップング塗料の評価結果は〔表2〕に示すとおりである。

比較例5～7

〔表2〕に記載の単量体組成、重合連鎖移動剤重合開始剤および乳化剤を用いて、実施例6と同様の操作で乳化重合を行って、共重合体ラテックスを製造し、これを用いて耐チップング塗料を調製した。得られた耐チップング塗料の評価結果は〔表2〕に示すとおりである。

〔0019〕〔表1〕、〔表2〕中の各物性は、以下の方法にて測定し評価した。

(1) ゲル分 (トルエン不溶分)

実施例および比較例で得られた共重合体ラテックスをそれぞれガラスモールドに流し、厚さ0.3mmのフィルムを作成した。このフィルムを2～3mm角に切り、0.4gを精秤した。その試料をトルエン100mlに浸漬し、30℃の振盪式恒温槽で6時間振盪した。その後、100メッシュ金網で濾過し、濾液の固形分を求め、このゲル固形分よりゲル分を算出した。

(2) ガラス転移温度 (T_g)

実施例および比較例で得られた共重合体ラテックスをそれぞれガラスモールドに流し、厚さ1.5mmのフィルムを作成した。このフィルムについて走査型示差熱計 (DSC) を用いて測定した。

(3) 平均粒子径

コールターカウンターMODEL N4+ (コールター (株) 製) を用いて測定した。

(4) 耐チップング性

* 耐チップング性をターンシート板にエアレス塗装し、室温下に10分間放置した。その後90℃で10分間、さらに120℃で20分間乾燥してターンシート板上に乾燥膜厚300μmの被覆膜を形成した。この試験片を水平面に対して60°の角度で固定し、この試験片の塗膜表面にナット (M-6) を2mの高さから連続して落下させ、基板の素地が露出した時の落下したナットの総重量で評価した。

(5) 密着性

10 JIS K5400 8.5項の付着性の基盤目テープ法に準じて測定した。すなわち上述の方法で得られた膜厚300μmの被覆膜が形成されているターンシート板を用い、被覆膜を貫通して、ターンシート板に達する切り傷を碁盤目状 (隙間間隔2mm) に付け、この碁盤目の上に粘着テープを貼り、剥がした後の付着状態を目視によって観察した。

〔0020〕10: 切り傷1本ごとが細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目には剥がれない。

20 8: 切り傷の交点にわずかなはがれがあって、正方形の一目一目には剥がれなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

6: 切り傷の両側と交点にははがれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5～15%。

4: 切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15～35%。

2: 切り傷によるはがれの4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35～65%。

(6) 耐ブリストア性

30 上述の方法で得られた膜厚1000μmの被覆膜を形成し、各被覆膜の膨れの状況を観察した。

○: 塗膜表面に膨れがない。

△: 塗膜表面の膨れが全面積の50%未満。

×: 塗膜表面の膨れが全面積の50%以上。

〔0021〕

【発明の効果】本発明により製造された共重合体ラテックスは、優れた密着性、耐ブリストア性及び耐チップング性をバランス良く耐チップング塗料に付与する。

フロントページの続き

(72)発明者 辻 正明

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

Fターム (参考) 4J038 CC021 CC071 CC081 CF021

CG141 CG161 CH031 CH121

CH191 CJ131 CJ141 CJ201

GA01 GA06 GA07 GA09 MA08

MA10 NA11 NA12 NA24 PB07

PC02